

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57—38371

⑥ Int. Cl.³
C 04 B 35/14
35/18

識別記号

庁内整理番号
6375—4G
6375—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)3月3日

発明の数 1
審査請求 有

(全 9 頁)

⑭ コーダイエライト磁器組成物

名古屋市北区黒川本通り3丁目
60番地

⑯ 特 願 昭55—112846
⑰ 出 願 昭55(1980)8月16日
⑱ 発 明 者 佐野資郎

⑲ 出 願 人 工業技術院長
⑳ 指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験
所長

明 細 書

1 発明の名称

コーダイエライト質磁器組成物

2 特許請求の範囲

1. MgO 5～17重量％、Al₂O₃ 30～53重量％、SiO₂ 43～60重量％よりなる基礎成分100部に対し、焼成によつてランタン酸化物、セリウム酸化物となるもののうちから1種又は2種を選んで20/～100部添加してなるコーダイエライト質磁器組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は焼成が容易で、しかも低膨張性であるコーダイエライト質磁器組成物に関する。

一般にコーダイエライト(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)は広い温度範囲に亘つて、大変低い熱膨張を示すものであり、急激な温度変化を与えた時の熱衝撃に対しすぐれた抵抗性をもつ。このためコーダイエライト質磁器は、熱交換器のハニカム構造体をはじめ、カマ、ストーブ等の耐熱材料、耐熱衝撃材料として広く利用されている。

(1)

本発明は上記MgO、Al₂O₃、SiO₂よりなるコーダイエライト組成物に対し、酸化ランタン、酸化セリウム、又はこれらを組合わせて含有させることによつて、焼成を容易にし、しかも熱膨張係数を一層小さくすることができる。

すなわち、本発明コーダイエライト質磁器は重量％にMgO 5～17％、Al₂O₃ 30～53％、SiO₂ 43～60％よりなる基本成分と、該基本成分100部に対し20/～100部添加含有させたランタン酸化物、セリウム酸化物又はこれらの組合わせからなる。

コーダイエライトはその化学組成に近い配合物をバッチ内にて焼成することにより得られるが、焼結しにくいものである。文献によれば、組成が緻密で吸水性のない良質なコーダイエライト磁器を得るには、焼成温度の範囲を20℃以内程度に狭く保つことが必要であるとされている。しかし焼成温度の範囲を狭く保持することは実施しにくい欠点がある。そこで、コーダイエライトを得るための配合物中に、アルミナ、シリコニア化合物

(2)

やチタン酸アルミニウム等を加えることにより、上記の欠点を解消している。これらの方法は低温で磁器が得られる利点を有する反面、熱膨張係数がコーデイエライト本来の値より大きくなる欠点をもつた。

一般にはコーデイエライト本来の熱膨張係数より小さい値を得るためにリチウム系の添加剤が用いられているが、アルカリ性で耐火性に乏しく、高温における電気絶縁性が劣化してしまう。

本発明はコーデイエライト組成に対し、希土類元素中現在最も低廉なランタン、セリウムの酸化物を単独又は二種組合わせて添加することにより、焼結が容易でしかも熱膨張係数を増大することなく、耐火性があり、高温の電気絶縁を低下させないコーデイエライト質磁器が容易に得られる組成物についてであり、所望のコーデイエライト質磁器が得られる。

コーデイエライト磁器はその本来の焼結温度範囲が狭い欠点をカバーするため、現在ほとんどムライト質コーデイライトの組成にして用いられる

(3)

らをコーデイエライトの組成 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) となるように混合する。本例では朝鮮カオリン(水ひ物)6々部、本山木節粘土(水ひ物)10部、滑石(大石橋産)12部、塩基性炭酸マグネシウム15部を混合し、コーデイエライト生調合物とした。

(5)

ことが多い。例えばコーデイエライトの理論組成である $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ に対して $2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9.6\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot 4.3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MgO} \cdot 2.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 等である。これらは耐熱性が向上し、機械的強度も大となる反面焼成温度が高くなり制御が困難となる。

本特許はこれらの調合組成に対しては焼結を容易にし、しかも熱膨張係数の増大を防止し、より膨張係数を小さくする効果がある。

ランタン、セリウムは酸化物以外に市販では金属、炭酸塩、塩化物、硝酸塩、シユウ酸塩、バストネサイト系セリウム研磨材、塩セル系セリウム^等研磨材、バストネサイト(Ce, La)(CO₃)^等があり、これらは焼成によつていずれも酸化物となり、これらは焼成によつていずれも酸化物となり、同様地使用できた。ただし塩化物等は水溶性であるため調合にはエタノール等を使用した。

次に本発明の実施例を説明する。

実施例ノ

第1表に示す化学成分の各原料を用意し、これ

(4)

第1表 使用原料の化学成分(重量%)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. Loss
朝鮮カオリン (水ひ物)	45.87	0.08	38.01	0.61	0.67	0.22	0.39	0.50	13.99
本山水節粘土 (水ひ物)	51.31	0.91	30.71	1.28	0.42	0.22	0.81	0.25	14.13
滑石 (大石橋産)	59.76	—	0.29	0.06	0.24	32.86	—	—	6.24
塩基性炭酸 マグネシウム	0.05	—	0.05	—	0.21	42.06	0.02		56.43
金剛カオリン (水ひ物)	44.87	—	38.24	0.42	0.08	0.09	0.50	0.83	13.98
蛙目粘土 (水ひ物)	49.01	—	31.96	1.38	0.14	0.08	2.29	0.54	13.50
滑石	62.68	—	0.98	0.35	0.54	27.73	0.38	0.39	6.96
Mg(OH) ₂	0.04	—	0.09		0.67	65.30	—	—	31.98
Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	0.02	—	65.1	0.01	—	—	—	0.29	34.60

(6)

また金剛カオリン69.3%、蛙目粘土10.8%、滑石3.0%、Mg(OH)₂ 6.9%の2MgO · 3Al₂O₃ · 8SiO₂、金剛カオリン40.4%、蛙目粘土40.4%、滑石5.7%、Mg(OH)₂ 5.7%、Al₂O₃ · 3H₂O 7.8%の2MgO · 5Al₂O₃ · 7SiO₂の調合を行つた。

これらは1300℃、1hr、SiC質発熱体電気炉で焼成してコーディエライトを合成し、機械乳鉢で約20メッシュ以下としたものをポットミル中で24hr湿式摩砕して基本試料とした。

一方前記調合物のまま乾燥した生薬地調合物としての基本試料も準備した。

ランタン酸化物としてLa₂O₃ (純度99.9%)、セリウム酸化物としてCeO₂ (純度99.9%)を用いた。

これらは該基礎成分100部に対し0.01~1.0部添加して、ポットミル中で24hr混合摩砕し、コーディエライト磁器組成物を得た。生調合物の場合は、その焼成減量のない状態物とした重量をもつて100部とした。

(7)

これらの粉末を750gで加圧して直径28mm、厚さ約3mmの円板で成形し、SiC質発熱体電気炉内に入れ、所定の温度に1hr焼成した。結果は第2表に示す。

(8)

第2表

試料 No.	基本成分(重量%)			添加物(重量部) La_2O_3	焼成温度範囲 ($^{\circ}\text{C}$)	熱膨張係数 (室温 $\sim 960^{\circ}\text{C}$) $\times 10^{-6}$
	MgO	Al_2O_3	SiO_2			
1	$\left(\overset{13.8}{2}\text{MgO} \cdot \overset{34.8}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \overset{51.4}{5}\text{SiO}_2 \right)$ 合成物			0	1300 ± 5	1.9
2	"			0.01	"	"
3	"			0.25	$1250 \sim 1280$	—
4	"			0.5	$1250 \sim 1300$	$1.7 \sim 1.8$
5	"			0.75	$1230 \sim 1280$	—
6	"			1.0	$1250 \sim 1300$	1.7
7	"			1.5	"	"
8	"			2.0	$1230 \sim 1300$	"
9	"			2.5	"	"
10	"			5.0	"	2.0
11	"			7.5	"	$2.0 \sim 2.1$
12	"			10.0	$1250 \sim 1300$	2.1
13	"			15.0	$1280 \sim 1300$	2.5

(注) 吸水率を残すものにあつては焼成温度範囲はその下限より更に低くてもよい。

焼成温度範囲は吸水率0.02%以下を示す温度である。

次に CeO_2 の合成素地に対しての添加の結果を第3表に示す。(条件は第2表に同じ)

第3表

試料 №	基準成分(重量%) MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂	添加物(重量部) CeO ₂	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温~960°C) ×10 ⁻⁶
14	$\frac{13.8}{2}\text{MgO} \cdot \frac{34.8}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{51.4}{8}\text{SiO}_2$ (合成物)	0.01	1300±5	1.9
15	•	0.25	1230~1290	1.7~1.8
16	•	1.0	1250~1280	•
17	•	1.5	1230~1290	•
18	•	5.0	1240~1300	1.8~1.9
19	•	10.0	1250~1300	1.9~2.0

第4表は種々の条件の場合の結果を示す。

第4表

試料 №	基準成分(重量%) MgO Al ₂ O ₃ SiO ₂	添加物(重量部)	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温~960°C) ×10 ⁻⁶
20	$\frac{9.3}{2}\text{MgO} \cdot \frac{35.3}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{55.4}{8}\text{SiO}_2$ (合成物)	0	1420±5	2.1
21	•	La ₂ O ₃ 1.5	1280~1350	1.9
22	•	CeO ₂ 1.5	1290~1340	2.0
23	•	La ₂ O ₃ 0.75 CeO ₂ 0.75	1280~1350	1.9
24	$\frac{8.0}{2}\text{MgO} \cdot \frac{50.4}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{41.6}{8}\text{SiO}_2$ (合成物)	0	1400°C±5	3.0
25	•	La ₂ O ₃ 0.75 CeO ₂ 0.75	1300~1370	2.8
26	$\frac{6.5}{2}\text{MgO} \cdot \frac{47.0}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{46.5}{8}\text{SiO}_2$ (合成物)	0	1420±5	3.5
27	•	La ₂ O ₃ 0.75 CeO ₂ 0.75	1330~1390	3.3
28	$\frac{9.3}{2}\text{MgO} \cdot \frac{35.3}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{55.4}{8}\text{SiO}_2$ 生調合	0	1400°C±5	2.1
29	•	La ₂ O ₃ 1.5	1250~1340	2.0
30	•	CeO ₂ 1.5	1270~1350	2.0

実施例2

実施例1の $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ の合成コー
 ディエライトに対し、合成ムライト(BiO_2 26.05%、
 Al_2O_3 71.04%、 Fe_2O_3 0.72%、 CaO
 0.33%、 MgO 0.13%、 K_2O 0.19%、 Na_2O
 0.45%、耐火度8K38番以上、室温 ~ 1000
 $^{\circ}\text{C}$ の熱膨張率0.455%)を添加した素地につい
 て同様の試験を行った。結果を第5表に示す。

03

第5表

試料番号	基 準 調 合 (重量%)		添加物(重量部)	焼成温度範囲 ($^{\circ}\text{C}$)	熱膨張係数 (室温 $\sim 960^{\circ}\text{C}$ $\times 10^{-6}$)
	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BiO}_2$			
CM-5	95	5	La_2O_3 0.75 CeO 0.75	1280 \sim 1350	23
CM-10	90	10	*	1310 \sim 1370	"
CM-30	70	30	*	1350 \sim 1400	24

04

実施例 3

セリウムとして炭酸セリウム（信越化学製純度 99.9%）とバストネサイト（カルフォルニア産、約 50% CeO_2 含有、X 線的に CeO_2 と $\text{CeLa}_2\text{O}_7\text{F}_2$ の線が同定される）を使用し、実施例 1 の $2\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ の調合から合成されたムライト質コーデイエライト / 100 部に対し、同様にして夫々 10 部添加し、焼成温度範囲と熱膨張係数（室温～ 960°C ）を求めた結果、無添加の焼成温度範囲 $1420^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 、熱膨張係数 2.1×10^{-6} に対し、炭酸セリウムは $1280 \sim 1370^\circ\text{C}$ 、 1.9×10^{-6} 、バストネサイトは $1260 \sim 1320^\circ\text{C}$ 、 1.8×10^{-6} を示した。

実施例 4

各種の調合によるコーデイエライト磁器組成物を実施例 1 に準じて調製して焼成試験体を作成した。結果を第 6 表に示す。

09

第 6 表

試料記号	使用原料	$\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (モル比)	焼成温度 ($^\circ\text{C}$)	添加物 (部)	吸水率 (%)	熱膨張係数 (室温～ 960°C $\times 10^{-6}$)
BCr-11	カオリン 滑石 Al_2O_3	2:276:557	1350	0	8.1	2.1
・	・	・	1350	La_2O_3 20 CeO_2 20	0.0	1.9
BCr-12	カオリン 滑石 Al_2O_3 珪目粘土	2:273:560	・	0	5.3	1.8
・	・	・	・	La_2O_3 30 CeO_2 10	0.0	1.7
BCr-13	カオリン 滑石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	2:209:521	・	0	8.2	1.7
・	・	・	・	La_2O_3 10 CeO_2 1.5	0.0	1.7
BCr-14	カオリン 滑石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 珪目粘土	2:298:805	・	0	13.2	2.0
・	・	・	・	La_2O_3 40 CeO_2 20	0.0	1.9
CT-0	市販合成品 (I社)	—	・	0	5.3	1.8
・	・	—	・	La_2O_3 40 CeO_2 40	0.2	1.9
CT-0	・ (B社)	—	・	0	9.8	1.9
・	・	—	・	La_2O_3 20	0.0	1.8

09

実施例5

特許請求の範囲に記載の MgO 5~7重量%、 Al_2O_3 30~53重量%、 SiO_2 43~60重量%の範囲に入らぬ基礎成分はコーディエライト、ムライトの鉱物以外の鉱物が多くなり、耐熱性と熱膨張の安定化は望まれない。

一方添加するランタン、セリウムは酸化物に換算して20/部より少ない場合又は10/部より多い場合ともにほとんど焼成温度範囲の拡大と低膨張性に対する改善がみられない。一例を第7表に示す。

07

第7表

試料 No.	基準成分 (重量%)			添加物 (重量部)	焼成温度範囲 (°C)	熱膨張係数 (室温~960°C) $\times 10^{-6}$
	MgO	Al_2O_3	SiO_2			
31	20.0	25.0	55.0	La_2O_3 10	1210±10	2.7
32	4.5	33.5	62.0	•	1300±10	3.5
33	5.0	53.0	42.0	•	1350±10	3.9

08

実施例 6

$2\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$ であるムライト
質コーダイエライト生薬地に La_2O_3 1.5重量部
と CO_2 (CO_2) $5\text{H}_2\text{O}$ 3.0重量部添加したもの
は焼成温度範囲 $1280 \sim 1370^\circ\text{C}$ 、熱膨張係
数 3.8×10^{-6} (室温 $\sim 960^\circ\text{C}$)、 T_0 値
 710°C を示した。

特許出願人 工業技術院長 石坂 誠一

指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験所

犬 銅

